

双哌啶鎓离子侧链型聚芳基亚烷 阴离子交换膜的制备

王家理¹, 张旭强¹, 曹家赫², 李贤明¹, 黄圣梅¹, 赵春辉^{1*}, 张秋根²

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063; 2. 厦门大学 化学化工学院, 厦门 361005)

摘要: 开发兼具高离子电导率、优异化学稳定性和良好尺寸稳定性的阴离子交换膜(AEM)是电解水制氢技术的关键方向。通过超酸催化反应,制备了一系列以聚(芴基-三联苯-亚烷)为主链和以双哌啶鎓离子为阳离子的侧链型阴离子交换膜。研究表明,该系列膜均呈现出微相分离结构,并表现出较高的离子电导率以及良好的尺寸稳定性和化学稳定性。其中, PFTT-MePi-0.5 膜在 80 °C 下, Cl^- 和 OH^- 电导率分别达 45.14 mS/cm 和 120.07 mS/cm, 同时其含水率为 18.79%, 溶胀度低于 5%; 在 70 °C 下, 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 1 200 h 后, 其电导率保持率在 93% 以上。此外, 基于该膜组装的 AEMWE 单电池在 80 °C、2.0 V、1 mol/L KOH 条件下, 实现 2.1 A/cm² 电流密度; 在 1 A/cm² 恒流工况下连续运行 1 200 h 后, 电压衰减率仅为 117 $\mu\text{V/h}$, 且膜结构保持完整, 未出现破损。

关键词: 阴离子交换膜; 电解水制氢; 微相分离结构; 耐碱稳定性

中图分类号: TQ116.2+1; O632.7 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2026)03-0013-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.002

氢能凭借其高能量密度与零碳排放特性,被视为推动能源转型与实现“双碳”目标的关键载体^[1]。作为绿色制氢的关键候选技术,阴离子交换膜电解水(AEMWE)兼具了碱性电解水(AWE)在可使用非贵金属催化剂方面的成本优势和质子交换膜电解水(PEMWE)在能量效率和氢气纯度方面的性能优势,展现出显著的优势与产业化潜力^[2]。阴离子交换膜(AEM)是 AEMWE 的核心组件,但其面临离子电导率偏低、化学稳定性和尺寸稳定性欠佳等瓶颈,制约了该技术的规模化应用^[3]。

为攻克技术瓶颈,研究人员聚焦于 AEM 的分

子结构设计与调控,进行了系统深入的研究。AEM 的性能主要取决于聚合物主链结构与功能阳离子基团特性^[4],其中阳离子基团作为离子传输位点,直接影响离子的传导机制与膜的水合行为。在已报道的阳离子类型中,如季铵^[5]、咪唑鎓^[6]、磷鎓^[7]及有机金属阳离子^[8]等,环状季铵阳离子因兼具高稳定性与电导率而备受关注。Marino 等^[9]系统研究了 26 种季铵基团在极端碱性条件下的降解行为,结果表明,哌啶鎓离子凭借其独特的环状构象约束与较高的空间位阻,展现出优异的碱稳定性。

膜材料的使用寿命在很大程度上取决于聚合物

收稿日期: 2026-02-02; 修改稿收到日期: 2026-03-17

基金项目: 国家自然科学基金地区项目(52263018); 江西省自然科学基金优秀青年项目(20242BAB22015)

第一作者简介: 王家理(2002-),男,江西上饶人,硕士研究生,主要从事阴离子交换膜的研究。* 通讯作者, E-mail: zhao.chunhui@nchu.edu.cn

引用本文: 王家理,张旭强,曹家赫,等. 双哌啶鎓离子侧链型聚芳基亚烷阴离子交换膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3):13-21.

Citation: Wang J L, Zhang X Q, Cao J H, *et al.* Preparation of dual-piperidinium side-chain type poly(arylene alkylene) anion exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3):13-21.

主链的化学稳定性^[10]。传统聚芳醚类 AEM 在高温碱性环境下,其主链中的醚键、砜基及羰基易受氢氧根离子亲核攻击而导致聚合物骨架降解^[11]。因此,通过超酸催化 Friedel-Crafts 聚合制备全碳主链 AEM 成为研究热点^[4]。Jannasch 等^[12]开发的聚芳基哌啶(PAP)AEM 展现出 89 mS/cm 的较高电导率和较好的耐碱稳定性。在此基础上,苄基^[13]、咪唑^[14]等功能单元的引入,也进一步强化了材料的机械强度与器件性能。然而,聚芳基哌啶中的阳离子多紧邻刚性主链,导致聚合物链段的协同运动受限,难以诱导形成明显的膜微相分离结构,进而限制了 OH⁻ 的传导效率^[15]。此外,此类膜中阳离子仍受主链强吸电子效应的影响,其本征化学稳定性有待提升^[16]。因此,如何通过 AEM 聚合物结构设计,在维持全碳主链优势的同时可控构建微相分离结构,实现离子传导、化学稳定性及尺寸稳定性的同步优化,是当前研究的挑战。

基于此,本研究以 9,9-双(6-溴己基)-9H-苄、对三联苯和 1,1,1-三氟丙酮为单体,通过超酸催化反应,制备了一系列以聚(苄-三联苯-亚烷)为主链和以双哌啶鎓离子为阳离子的侧链型阴离子交换膜,设计双哌啶鎓离子通过烷基链悬垂于全碳主链之外,研究膜内微相分离结构的构筑,及其对离子电导率、尺寸稳定性、耐碱稳定性以及 AEMWE 器件单电池性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

对三联苯、苄、1,6-二溴己烷、4-甲基哌啶、碘甲烷(CH₃I)、四丁基碘化铵(TBAI)、碳酸钾(K₂CO₃)及三氟甲磺酸(TFSA),均购自安徽泽升科技有限公司。1,1,1-三氟丙酮(TFK)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。二氯甲烷(DCM)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)购自西陇化学股份有限公司。

1.2 单体 9,9-双(6-溴己基)-9H-苄(BBF)的合成

BBF 的合成路线如图 1(a)所示。将苄(4.0 g, 24.1 mmol)、50%(质量分数) NaOH 溶液(80 g)、四丁基碘化铵(1.7 g, 4.6 mmol)和 1,6-二溴己烷(35.2 g, 144 mmol)置于三颈烧瓶中,氮气氛围下于 70 °C 反应 12 h。反应混合物经 DCM 萃取后,有机相通过饱和食盐水洗涤、无水硫酸镁干燥,随后旋

蒸除去溶剂。粗产物经硅胶柱层析纯化(洗脱剂二氯甲烷/正己烷体积比为 1 : 8),得到白色固体(5.1 g,产率 43%)。

1.3 聚合物 PFTT-MePiP-*x* 的合成

PFTT-MePiP-*x* 的合成路线如图 1(b)所示,其中 *x* 代表共聚物中 BBF 单元的摩尔分数。以 PFTT-MePiP-0.5 为例,反应分三步。首先,将 BBF(2.5 g, 5 mmol)与对三联苯(1.18 g, 5 mmol)溶于 20 mL DCM 中,0 °C 下加入 TFK(1.11 mL, 12 mmol)和 TFSA(16 mL 180 mmol),充分搅拌后升温至 25 °C 反应至体系呈黏稠状。将反应液倒入乙醇中析出沉淀,粉碎后用水/乙醇混合溶剂反复洗涤,于 60 °C 真空干燥 24 h,得到白色固体 PFTT-Br-0.5(4.61 g,产率 96%)。其次,将 PFTT-Br-0.5(1.50 g, 2.32 mmol)完全溶于 40 mL NMP 后,加入 K₂CO₃(1.30 g, 9.30 mmol)和 4-甲基哌啶(2.76 g, 27.83 mmol),并于 70 °C 下反应 24 h。将反应混合物倒入去离子水中析出沉淀,粉碎后反复水洗,于 60 °C 真空干燥 24 h,得白色固体 PFTT-MePiP-0.5(1.78 g,产率 91%)。最后,将 PFTT-MePiP-0.5(1.0 g 2.11 mmol)溶于 NMP 中,加入 CH₃I(0.59 mL, 9.4 mmol)后,于 25 °C 反应 48 h。反应混合物倒入乙酸乙酯中析出沉淀,并用水反复洗涤,于 60 °C 真空干燥 24 h,得固体 PFTT-MePi-0.5(0.94 g,产率 94%)。

1.4 PFTT-MePiP-*x* 阴离子交换膜的制备

将聚合物 PFTT-MePiP-*x* 溶于 NMP 中,配制质量分数 3.33% 铸膜液,经 0.45 μm 聚四氟乙烯过滤器过滤后,浇铸于 6 cm×6 cm 玻璃模具中。将模具在 70 °C 下真空干燥 24 h,得到 I⁻ 型阴离子交换膜;随后将其浸泡于 1 mol/L NaOH 溶液中 48 h,进行离子交换,再以去离子水冲洗,得到 OH⁻ 型阴离子交换膜。

1.5 结构与性能表征

单体 BBF、共聚物 PFTT-Br-*x*、PFTT-MePiP-*x* 以及 PFTT-MePi-*x* 的化学结构通过核磁共振氢谱(¹H NMR, Bruker AVANCE III 400 M)进行表征。聚合物的特性黏度、离子交换容量(IEC)、吸水率(WU)、溶胀度(SR)及离子电导率等理化性质的测试均采用文献报道的方法^[17]。膜的形貌通过扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova Nano SEM 450 型)和原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension ICNO 型)表征。机械性能通过电子万能试验机(辰驰

WDL-05 型)以 5 mm/min 的拉伸速率测试。热稳定性通过热重分析仪(TGA, Netzsch TG 209 F3 型)进行评价。耐碱稳定性通过监测膜在 1 mol/L NaOH 溶液(每 96 h 更换一次碱液)中浸泡后的 OH^- 电导率变化来评估。

使用电解水槽(Kmem® AE01 型,有效面积 4 cm^2)开展 AEMWE 单电池性能测试;膜电极通过

催化剂涂覆基底工艺(CCS)制备,阴极和阳极催化剂分别为 Pt/C ($1\text{ mg}/\text{cm}^2$)和 NiFe ($2\text{ mg}/\text{cm}^2$),并以聚二亚苯基亚烷基(PBPA)商用离聚物(嘉膜科技有限公司)为黏结剂。电解槽在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、1 mol/L KOH 电解液中预循环活化 2 h 后,测定极化曲线,并在 $1\text{ A}/\text{cm}^2$ 恒电流条件下开展长期电解水稳定性测试。

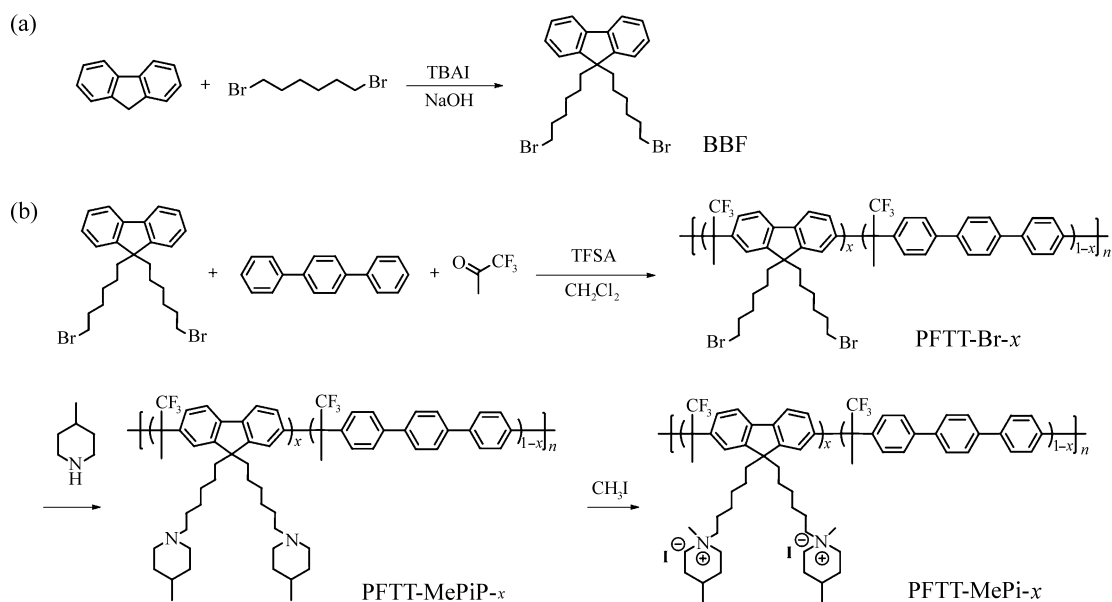


图 1 BBF 以及 PFTT-MePi- x 的合成示意图

Fig. 1 Synthesis of BBF and PFTT-MePi- x

2 结果与讨论

2.1 结构表征

BBF 和共聚合物 PFTT-Br- x 结构通过 ^1H NMR 谱表征。如图 2(a)所示, BBF 的 ^1H NMR 图中,化学位移 3.27 处的特征峰归属于末端的一 CH_2Br 亚甲基质子(H10),化学位移 0.62~2.20 及 7.33~7.71 处的特征峰分别对应于长烷基侧链亚甲基质子和苯环芳香质子,证实 BBF 成功制备。图 2(b)展示了共聚物 PFTT-Br- x 的 ^1H NMR 谱图。以 PFTT-Br-0.5 为例,化学位移为 7.19~7.71 处的多重峰归属于对三联苯及 BBF 单元中的芳香质子;化学位移为 3.22 和 2.02 处的信号分别对应于侧链末端的一 CH_3Br 亚甲基质子(H9)和三氟丙酮中的甲基质子(H10)。H10 与 H9 的积分面积比为 1:0.5,表明共聚物成功制备。图 2(c)展示了共聚物 PFTT-MePiP- x 的 ^1H NMR 谱图,化学

位移为 3.22 处的一 CH_3Br 质子峰完全消失,同时在 2.84 化学位移处出现新的信号峰,归属于一 CH_2N^+ 质子(H9),表明 4-甲基哌啶已成功引入聚合物侧链。共聚合 PFTT-MePi- x 的 ^1H NMR 如图 2(d)所示,化学位移 2.93~3.35 处出现了与季铵氮原子相邻的亚甲基的多重峰,且化学位移 2.85 处出现了季铵基团上甲基的质子(H10)特征峰,表明季铵化反应完成,目标聚合物 PFTT-MePi- x 成功制备。

聚合物的分子量是决定其成膜性能的关键因素。本研究采用乌氏黏度计通过黏度法在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下 NMP 溶液中测定 PFTT-Br- x 的特性黏度,以间接评估其分子量。结果显示,随着共聚物中 BBF 的摩尔分数从 0.2 增加至 0.6,聚合物的特性黏度呈现递减趋势,依次为 1.38、1.07、0.60、0.32 和 0.19 dL/g。其中, PFTT-Br-0.6 因特性黏度过低无法成膜。聚合物分子量的差距可能主要源于共聚单体间亲核活性的差异^[18-19]。

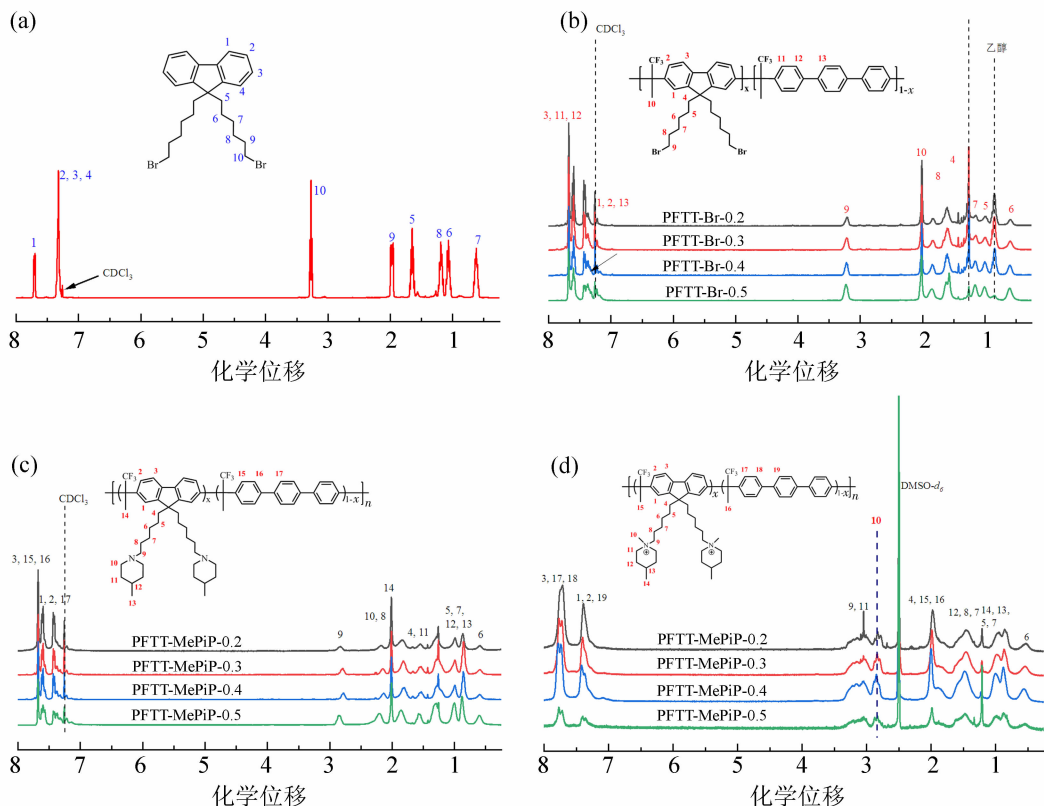


图 2 BBF(a)、PFTT-Br- x (b)、PFTT-MePiP- x (c)和 PFTT-MePi- x (d)的核磁氢谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of BBF (a), PFTT-Br- x (b), PFTT-MePiP- x (c) and PFTT-MePi- x (d)

2.2 膜的形貌

PFTT-MePi- x 膜的光学显微照片如图 3(a) 所示,膜在宏观形貌上呈浅黄色、透光、表面平滑,且表现出良好的柔韧性;将其折叠为千纸鹤形状后,完全展开,膜保持结构完整,无裂纹或破损。利用 SEM 对 PFTT-MePi- x 膜的形貌进行表征,结果如图 3(b)、3(c)所示,膜的表面与截面均无可见孔隙,结构高度致密,厚度范围为 14 ~ 27 μm 。此类致密的膜结构可有效抑制气体渗透,满足电解水装置中隔膜对气密性的需求。

通过 AFM 对 PFTT-MePi- x 膜的微观结构进行了研究。如图 3(d)所示,AFM 相图中的暗色区域代表阳离子聚集的亲水区域,亮黄色区域代表聚合物骨架聚集的疏水区域。所制备的膜均显示出明暗区域交替的特征,表明膜均具备微相分离结构。随着亲水链段单元含量的增加,亲水簇尺寸逐渐增大,其中 PFTT-MePi-0.5 AEM 表现出最为密集的亲水区域,经 ImageJ 软件计算,其亲水簇尺寸达 12.01 nm。这是因为聚合物中引入的亲水单元中,哌啶鎓阳离子通过烷基

链远离刚性主链,促进膜内阳离子基团的自组装,从而形成更好的微相分离结构,构建高效的离子传输通道。

2.3 IEC、WU 和 SR

离子交换容量(IEC)值表示单位质量膜中所含离子交换基团的含量。通常情况下,AEM 的 IEC 值与其离子电导率呈正相关关系。然而,IEC 值的增加也会导致 AEM 的 WU 与 SR 升高,从而对其机械性能产生不利影响。PFTT-MePi- x 膜的 IEC 值如表 1 所示,通过返滴定法测定为 1.01 ~ 1.98 mmol/g,与 IEC 理论值接近,表明所制备的 AEM 离子交换完全。AEM 的 WU 与 SR 随温度升高和 IEC 值增大而提高(表 1),这主要源于温度上升加剧高分子链段运动能力,同时更高 IEC 值赋予膜材料更多的亲水功能基团。PFTT-MePi-0.5 AEM 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时表现出最高的 WU (18.79%) 与 SR (4.17%),而所有制备的 AEM 的 SR 均控制在 5% 以内,表明其良好的尺寸稳定性。这一特性主要归因于由三联苯和苄构成的刚性疏水主链可有效限制吸水导致的溶胀。

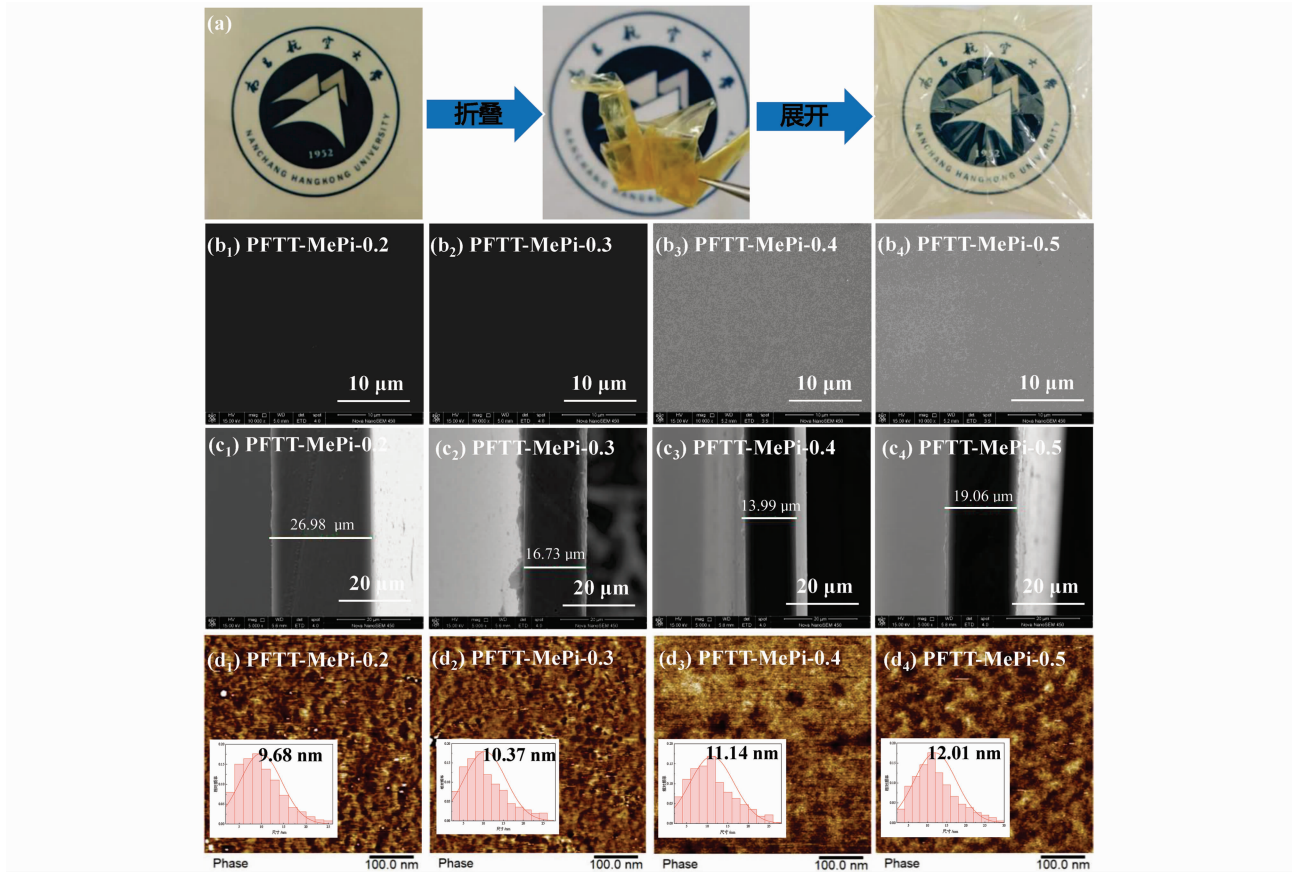


图 3 PFTT-MePi-0.5 膜折叠前后的光学照片(a)以及 PFTT-MePi-*x* 膜的 SEM 表面图(b)、SEM 截面图(c)、AFM 相图(d)

Fig. 3 Photographs of PFTT-MePi-0.5 AEM before and after folding (a);SEM surface images (b), SEM cross-section images (c) and AFM phase images of PFTT-MePi-*x* AEMs (d)

表 1 PFTT-MePi-*x* 膜的 IEC、吸水率、溶胀率和电导率
Table 1 IEC, WU, SR and σ of PFTT-MePi-*x* AEMs

阴离子 交换膜	离子交换容量/ (mmol · g ⁻¹)		吸水率/%		溶胀率/%		OH ⁻ 电导率/ (mS · cm ⁻¹)	Cl ⁻ 电导率/ (mS · cm ⁻¹)
	理论值	实验值	30 ℃	80 ℃	30 ℃	80 ℃	80 ℃	80 ℃
PFTT-MePi-0.2	1.01	0.99±0.05	4.58±0.15	10.09±0.07	1.45±0.15	1.71±0.04	92.35	34.60
PFTT-MePi-0.3	1.39	1.41±0.04	6.94±0.11	12.50±0.14	1.69±0.13	1.95±0.06	104.63	38.29
PFTT-MePi-0.4	1.70	1.69±0.06	8.47±0.19	15.00±0.12	1.93±0.14	2.52±0.06	113.61	42.08
PFTT-MePi-0.5	1.98	1.95±0.03	13.33±0.16	18.79±0.17	3.63±0.09	4.15±0.07	120.07	45.14

2.4 离子电导率

离子电导率是 AEM 性能的关键指标之一,直接影响 AEMWE 的器件性能。AEM 的 OH⁻ 电导率不仅受膜的 IEC 值与 WU 的影响,还依赖于膜内微相分离结构。PFTT-MePi-*x* 膜的 OH⁻ 电导率如图 4(a)所示,OH⁻ 电导率随温度与 IEC 值升高而增加,PFTT-MePi-0.5 膜的 OH⁻ 电导率在 80 ℃下达到最大值,为 120.07 mS /cm。这一结果

归因于长侧链促进膜形成明显的微相分离结构,构建了良好的离子传输通道,且低溶胀率(<5%)避免了离子浓度的稀释。与此同时,OH⁻ 电导率的测试易受到空气中 CO₂ 的影响,因此,将 I⁻ 型 AEM 浸泡在饱和 NaCl 溶液中进行离子交换,得到 Cl⁻ 型 AEM,并进行 Cl⁻ 电导率测试。结果如图 4(b)所示,PFTT-MePi-0.5 AEM 的 Cl⁻ 电导率在 80 ℃下达到最大值,为 45.14 mS/cm。

PFTT-MePi- x 膜的 Cl^- 电导率低于 OH^- 电导率,这主要归因于 OH^- 能够借助连续的水合氢键网络,通过高效的 Grotthuss 机制实现离子快速跳跃传导,而 Cl^- 仅能依赖于动力学较慢的 Vehicular 机制进行溶剂化迁移。PFTT-MePi- x 膜的 Cl^- 电导率随温度和 IEC 值的变化规律与 OH^- 电导率相同。

2.5 膜的机械稳定性和热稳定性

在 AEMWE 器件中,阴离子交换膜的机械稳定性十分重要。在室温下测试了干态 PFTT-MePi- x 膜的拉伸强度和断裂伸长率,结果如图 5(a)所示。所制备膜均展现出较好的机械强度与适中的延展

性。随着 BBF 单元比例的增加,膜的拉伸强度与断裂伸长率均呈现逐渐下降的趋势。拉伸强度的下降主要归因于大体积侧链的引入破坏了多芳烃主链的紧密规整堆积。而断裂伸长率的降低,则主要受限于共聚物分子量的下降,较低的分子量导致聚合物链间的有效缠结减少。PFTT-MePi- x 膜的热稳定性如图 5(b)所示。其降解过程呈现三个阶段:低于 220 °C 的初始失重源于残留溶剂和水的挥发;220~370 °C 区间的主要失重对应于哌啶鎓离子侧链的分解;而高于 480 °C 后的快速失重则归因于聚合物主链的降解。结果表明,PFTT-MePi- x 膜的热稳定性满足 AEMWE 器件的应用需求。

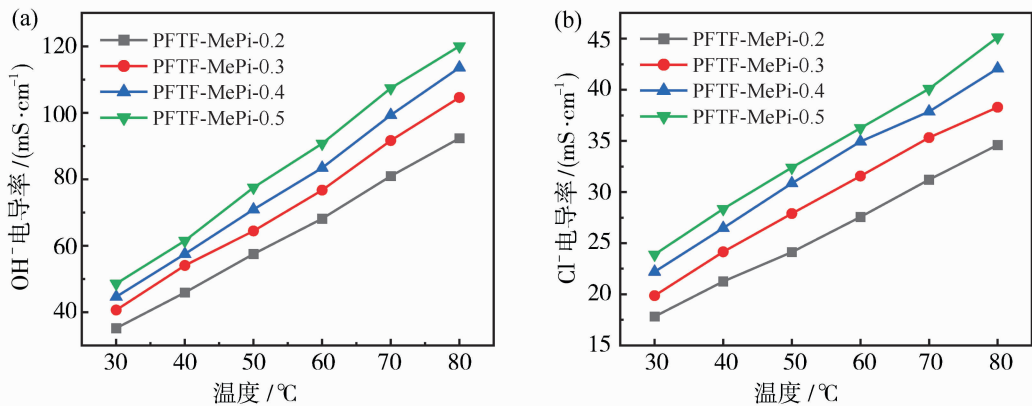


图 4 PFTT-MePi- x 膜的 OH^- 电导率(a)和 Cl^- 电导率(b)随温度的变化曲线

Fig. 4 OH^- conductivity (a) and Cl^- conductivity (b) of PFTT-MePi- x AEMs as a function of temperature

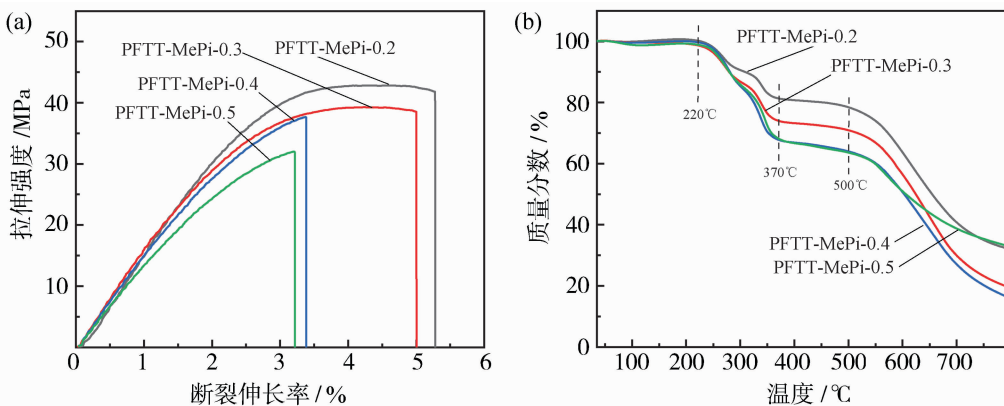


图 5 PFTT-MePi- x 膜的应力-应变曲线(a)和热重曲线(b)

Fig. 5 Stress-strain curve (a) and TGA curve (b) of PFTT-MePi- x AEMs

2.6 膜的耐碱稳定性

在 AEMWE 器件典型工况 (60~80 °C、1 mol/L NaOH 溶液) 下, OH^- 可侵蚀阳离子功能基团并逐步破坏聚合物主链, 致使 AEM 性能衰减, 因此 AEM 的耐碱稳定性非常重要。将制备的膜长时间

浸泡于 70 °C、1 mol/L NaOH 溶液中 1 200 h, 其电导率变化如图 6(a) 所示。可以看出, 膜均表现出良好的稳定性, 其 OH^- 电导率保留率在 1200 h 后均保持在 93% 以上。同时, 在碱处理后的 ^1H NMR 谱图[图 6(b)] 中未发现明显的哌啶鎓阳离子

Hofmann消除反应产物信号峰,证实了膜具有良好的稳定性。这归功于全碳芳烃主链及含氟基团提供了稳定的疏水骨架,有效抵御 OH^- 攻击;而长烷基侧链则将阳离子基团与主链隔离,并利用其空间位阻效应提高了阳离子的化学稳定性。

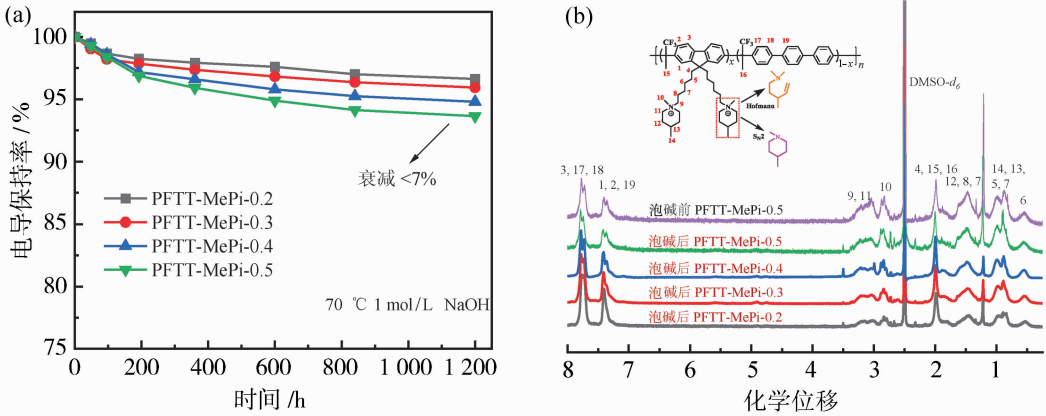


图 6 PFTT-MePi- x 膜在 70 °C 下 1 mol/L NaOH 中浸泡 1 200 h 的 OH^- 电导率保留率(a)和膜泡碱后的核磁氢谱图(b)
Fig. 6 OH^- conductivity retention (a) and ^1H NMR spectra (b) of PFTT-MePi- x AEMs after soaking in 1 mol/L NaOH at 70 °C for 1 200 h

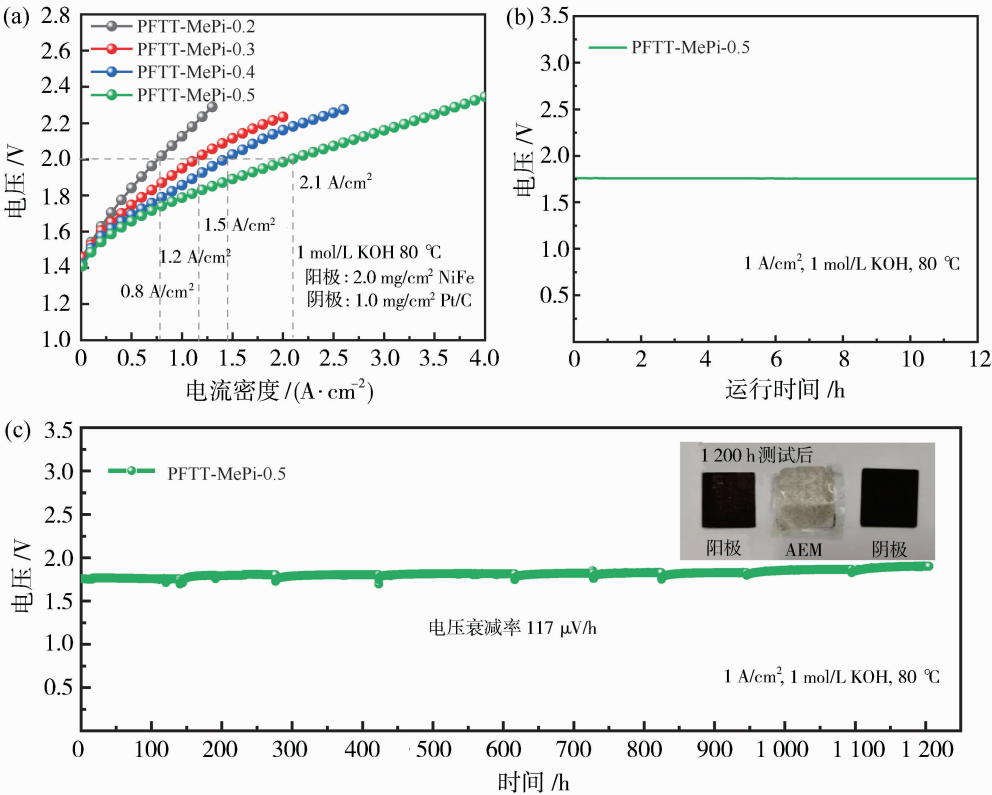


图 7 AEMWE 单电池在 80 °C、1 mol /L KOH 条件下的极化曲线(a);基于 PFTT-MePi-0.5 的 AEMWE 单电池在 12 h 初始运行期间的电压随时间变化曲线(b)和原位耐久性测试(c)
Fig. 7 I - V polarization curves of AEMWE single cell based on PFTT-MePi- x AEMs in 1 mol/L KOH at 80 °C (a);the initial 12 h voltage behavior (b) and in-situ durability test (c) of the AEMWE single cell based on PFTT-MePi-0.5 membrane

例增加,电流密度上升,其中,PFTT-MePi-0.5 电流密度最高达到 2.1 A/cm^2 。这一变化趋势与其 OH^- 电导率一致,归功于膜所形成的微相分离结构,促进了离子的快速迁移。图 7(b)为 PFTT-MePi-0.5 在 1.0 A/cm^2 恒定电流下初始 12 h 的电压变化情况,电解槽运行电压维持在 1.76 V 左右,波动极小。表明膜在初始运行阶段具有良好的稳定性。图 7(c)为 PFTT-MePi-0.5 在 80°C 、 1 mol/L KOH 、 1.0 A/cm^2 条件下进行 1 200 h 的耐久性测试结果。可以看出,电压有一定的缓慢上升,电压衰减率为 $117 \mu\text{V/h}$;同时,测试后取出 PFTT-MePi-0.5 膜,发现其依然保持透明且结构完整,未出现任何破损、穿孔,表明所制备的 AEM 具有良好的稳定性。

3 结论

通过超酸催化,成功制备了一系列以聚(苄-三联苯-亚烷)为主链和以哌啶鎓离子为阳离子的侧链型阴离子交换膜(PFTT-MePi- x),研究了不同亲水单元比例对膜性能的影响。结果表明,所制备的膜均具有一定微相分离结构,并表现出良好的离子电导率和耐碱稳定性。其中 PFTT-MePi-0.5 膜在 80°C 下 OH^- 电导率达 120.07 mS/cm ,同时溶胀率低于 5%;在 70°C 下 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 1 200 h 后,电导率保持率 $>93\%$,展现了优异的尺寸与化学稳定性。其组装的膜电极在 AEMWE 器件中, 80°C 、 2.0 V 、 1 mol/L KOH 条件下,获得 2.1 A/cm^2 的电流密度,并在 80°C 、 1 mol/L KOH 、 1 A/cm^2 条件下稳定运行 1 200 h 后,衰减率为 $117 \mu\text{V/h}$ 。该“刚性全碳主链-双哌啶鎓侧链”的结构设计,为阴离子交换膜的研究开发提供了新思路。

参考文献:

[1] 尹卓毓, 吴洪, 姜忠义. 阴离子交换膜离子传导率与耐碱稳定性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(6): 112-127.

[2] 史普鑫, 栾丽萍, 刘新磊. 面向绿氢生产的膜技术研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(6): 128-138.

[3] Carboni N, Navarra M A, Passerini S, *et al.* Durability and degradation of anion exchange membranes in water electrolyzers[J]. J Mater Chem A, 2026, 14: 9852.

[4] Hu C, Wang Y, Lee Y M. Ether-free alkaline polyelectrolytes for water electrolyzers: Recent

advances and perspectives[J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202418324.

[5] Liu F, Miyatake K, Mahmoud A M A, *et al.* Polyphenylene-based anion exchange membranes with robust hydrophobic components designed for high-performance and durable anion exchange membrane water electrolyzers using non-PGM anode catalysts[J]. Adv Energy Mater, 2025, 15: 2404089.

[6] Xu F, Huang K, Wang H, *et al.* Block poly(aryl-co-alkyl imidazolium) anion exchange membranes with enhanced performance for fuel cell and water electrolyzer applications[J]. J Membr Sci, 2025, 715: 124922.

[7] Hifumi R, Toyama Y, Ikeda K, *et al.* Tetraarylphosphonium cations with excellent alkaline-resistant performance for anion-exchange membranes[J]. ChemSusChem, 2025, 18: e202402366.

[8] Chen J, Yan J, Yang W, *et al.* Cobaltocenium-containing poly(carbazole)s towards alkaline-stable anion exchange membrane via post-polymerization modification[J]. Sustain Energy Fuels, 2024, 8: 624-633.

[9] Marino M G, Kreuer K D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids[J]. ChemSusChem, 2015, 8(3): 513-523.

[10] 杨照照, 王小舟, 陈婉婷, 等. 螺环柔性侧链 PBI 基阴离子交换膜的性能[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(6): 71-78.

[11] Miyanishi S, Yamaguchi T. Analysis of the degradation mechanism of the polyarylene ether anion-exchange membrane for alkaline fuel cell and water-splitting cell applications[J]. New J Chem, 2017, 41: 8036-8044.

[12] Olsson J S, Pham T H, Jannasch P. Poly(arylene piperidinium) hydroxide exchange membranes: Elucidating relationships between polymer structure, ion conductivity, and alkaline stability[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1702758.

[13] Chen N, Wang H H, Kim S P, *et al.* Poly(fluorenyl aryl piperidinium) membranes and ionomers for anion exchange membrane fuel cells[J]. Nat Commun, 2021, 12: 2359.

[14] Wang J, Zhao C, Liu Z, *et al.* Durable and conductive anion exchange membranes based on poly(*m*-triphenyl carbazolyl piperidinium) for water electrolysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2024, 58: 514-524.

- [15] Chen N, Hu C, Wang H H, *et al.* Poly (alkyl-terphenyl piperidinium) ionomers and membranes with an outstanding alkaline-membrane fuel-cell performance of 2.58 W/cm²[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 7710-7718.
- [16] Yuan W, Zheng X, Zhang X, *et al.* Enhancing conductivity and alkaline stability of poly (aryl piperidinium) anion exchange membrane for fuel cells by grafting side-chain type piperidinium[J]. *J Membr Sci*, 2025, 717: 123661.
- [17] Zhang X, Huang S, Zhong K, *et al.* Impact of flexible monomers in poly (bibenzyl-*co*-terphenyl alkylene) copolymers for anion exchange membrane water electrolysis[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2026, 205: 153402.
- [18] Ren R, Zhang S, Miller H A, *et al.* Facile preparation of an ether-free anion exchange membrane with pendant cyclic quaternary ammonium groups[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(7):4576-4581.
- [19] Cruz O H, Zolotukhin M G, Fomine S, *et al.* High T_g functional aromatic polymers[J]. *Macromolecules* 2015, 48(4):1026-1037.

Preparation of dual-piperidinium side-chain type poly(arylene alkylene) anion exchange membranes

WANG Jiali¹, ZHANG Xuqiang¹, CAO Jiahe², LI Xianming¹,
HUANG Shengmei¹, ZHAO Chunhui¹, ZHANG Qiugen²

(1. The College of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The development of anion exchange membranes (AEMs) with high ionic conductivity, excellent alkaline stability, and good dimensional stability is a crucial direction in hydrogen production via water electrolysis. Through superacid-catalyzed polymerization, a series of side chain type anion exchange membranes were synthesized with poly(fluorenyl arylene alkylene) as the main chain and bis-pyridinium as the cation. All the AEMs exhibited a microphase-separated structure, high ionic conductivity, as well as good dimensional and alkaline stability. The PFTT-MePi-0.5 AEM exhibited Cl⁻ and OH⁻ conductivities of 45.14 mS/cm and 120.07 mS/cm at 80 °C, with a water uptake of 18.79% and a swelling ratio below 5%. After immersion in 1 mol/L NaOH solution at 70 °C for 1 200 hours, the OH⁻ conductivity retention exceeded 93%. Moreover, an AEMWE single cell assembled with this membrane achieved a current density of 2.1 A/cm² at 80 °C, 2.0 V, and 1 mol/L KOH. Under a constant current density of 1 A/cm², the cell operated continuously for 1 200 hours with a voltage decay rate of only 117 μV/h, maintaining membrane integrity without damage.

Key words: anion exchange membrane; water electrolysis; microphase-separated structure; alkaline stability

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告